

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292547  
 (43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. C08F236/20  
 G03F 7/039

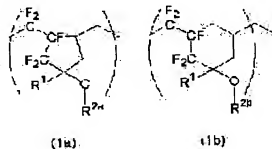
(21)Application number : 2002-103576 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 05.04.2002 (72)Inventor : HARADA YUJI  
 HATAKEYAMA JUN  
 KAWAI YOSHIO

## (54) POLYMER COMPOUND, RESIST MATERIAL AND METHOD OF PATTERN FORMATION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material that is sensitive to high-energy rays and has high sensitivity at a wavelength of  $\leq 200$  nm, particularly at a wavelength of  $\leq 170$  nm, further of which the base polymer is a fluorine-containing resin of carboxylic acid ester pendant type and has excellent transparency, high resolution and resistance to plasma etching properties.

SOLUTION: The polymer compound contains recurring units represented by general formula (1a) and general formula (1b) (wherein R<sup>1</sup> is F, an alkyl or a fluorinated alkyl; R<sup>2a</sup> and R<sup>2b</sup> are each H or -R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup> and at least one of R<sup>2a</sup> and R<sup>2b</sup> is -R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>; R<sup>3</sup> is an alkylene or a fluorinated alkylene; R<sup>4</sup> is H, an unstable acidic group, an adhesive group or a 1-20C fluorinated alkyl group) and has a weight-average molecular weight of 1,000-500,000.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2004  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292547

(P2003-292547A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(S1) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 236/20		C 0 8 F 236/20	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-103576 (P2002-103576)

(22) 出願日 平成14年4月5日 (2002. 4. 5)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外 2 名)

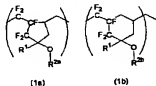
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

## (57) 【要約】

【解決手段】 一般式 (1 a) 及び (1 b) で表される繰り返し単位を含む重量平均分子量 1, 000~500, 000 の高分子化合物。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子、アルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>2a</sup>及びR<sup>2b</sup>は水素原子又は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>であり、R<sup>2a</sup>及びR<sup>2b</sup>のうち少なくとも一方は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>を含有する。R<sup>3</sup>はアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>4</sup>は水素原子、酸不安定基、密着性基、又は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基である。)

【効果】 本発明のレジスト材料は高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長にお

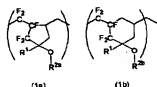
ける感度が優れている上に、ベースポリマーとして用いたカルボン酸エステルペンダント型の含フッ素樹脂が透明性、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れていることがわかった。

(2) 003-292547 (P2003-i47)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1a)及び(1b)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする重量平均分子量1,000〜500,000の高分子化合物。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子、又は炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>2a</sup>及びR<sup>2b</sup>は水素原子又は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>であり、R<sup>2a</sup>及びR<sup>2b</sup>のうち少なくとも一方は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>-R<sup>4</sup>を含有する。R<sup>3</sup>は炭素数1〜10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。R<sup>4</sup>は水素原子、酸不安定基、密着性基、又は炭素数1〜20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。)

【請求項2】 請求項1に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項4】 更に、塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100〜180nm帯又は1〜30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 基板上に塗布したレジスト膜の膜厚が0.2μm以上であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適用したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)。

【0003】また、i線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30μmプロセスに始まり、0.25μmプロセスを経て、現在0.18μmプロセスの量産化への適用へと展開している。更には、0.10μmプロセス以下の検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0004】ArF(193nm)では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラック樹脂やポリビニルフェノール系の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

【0005】F<sub>2</sub>(157nm)に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルには程遠いことが判明した。このように157nm付近ではカルボニル基や炭素-炭素間二重結合が吸収を持つため、透過率を向上させるためにはこれらのユニットの低減化が一つの有効な方法と言える。

【0006】他方、157nmにおける透過率の向上にはベースポリマー中へのフッ素原子の導入が大きく寄与することがわかってきた。例えば、SPIE2001講演番号4345-31「Polymer design for 157nm chemically amplified resists」において、α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチルと5-(2-ヒドロキシ-2-エチル-2-プロピルフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネンとの共重合体、及びα-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチルと4-(ヒドロ

(3) 003-292547 (P2003-麻刈)

キシビストリフルオロメチル)メチルスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料は、157nmにおけるポリマーの吸光度が3程度まで向上することが報告された。

【0007】しかしながら、F<sub>2</sub>露光により膜厚200Å以上で矩形パターンを得るためには2以下の吸光度が必要と考えられるため、上記の樹脂ではまだ透明性が不十分である。これに対し、SPIE2002 講演番号4690-09「Synthesis of novel fluoropolymers for 157nm photoresists by cyclo-polymerization」において、吸光度が1以下という極めて高透明な樹脂が提案された。このポリマーは高透明であるだけでなく、基板密着性にも優れるが、溶解性基がアルコールであるため、酸脱離基が脱離した過露光部領域での溶解速度が低いという点が欠点である。

【0008】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF<sub>2</sub>(157nm)、KrAr(134nm)、Ar<sub>2</sub>(126nm)等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

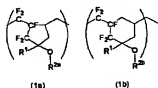
【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、先述の高透明ポリマーのアルコール性水酸基の一部をカルボン酸エステルに置換することにより、透明性の低下を必要最小限に抑えつつ、過露光部領域での溶解速度を向上させることが可能であることを知見し、本発明に至ったものである。

【0010】即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1a)及び(1b)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする重量平均分子量1,000～5,000,000の高分子化合物。

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は水素原子又は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち少なくとも一方は-R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>を含有する。R<sup>3</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ

素化されたアルキル基である。R<sup>4</sup>は水素原子、酸不安定基、密着性基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。)

請求項2：請求項1に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：(A)請求項1に記載の高分子化合物、

(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

請求項4：更に、塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

請求項6：(1)請求項2乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項7：基板上に塗布したレジスト膜の膜厚が0.2μm以上であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

請求項8：前記高エネルギー線がF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【0011】以下、本発明について更に詳しく説明する。先述の通り、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF<sub>2</sub>レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。また、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、ネガ化も起こらず、透明度も飛躍的に向上したが、膜厚200Å以上に必要な吸光度(2以下)には達していない。

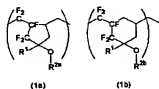
【0012】これに対し、下記一般式(1a)及び(1b)において、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の水素原子の一部を酸不安定基で保護したポリマーは、フッ素含有率が高く、吸収の原因となるカルボニル基も芳香環も存在しないため、非常に高透明な樹脂であるが、溶解性基がアルコール性水酸基であるため、溶解コントラストが十分でないのが欠点である。本発明者はこのような欠点を克服すべく鋭意検討を進めた結果、下記一般式(1a)及び(1b)

(4) 003-292547 (P2003-292547)

の $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ の水素原子の一部をカルボン酸エステルに置換することにより、157 nmにおける高透明性を損なうことなく高い解像性を有するレジスト材料が得られたものである。

【0013】

【化3】

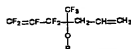


(式中、 $R^1$ はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ は水素原子又は $-R^3-CO_2R^4$ であり、 $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ のうち少なくとも一方は $-R^3-CO_2R^4$ を含有する。 $R^3$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 $R^4$ は水素原子、酸不安定基、密着性基、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。)

【0014】一般式(1a)及び(1b)で示されるポリマーは、下記モノマーのラジカル閉環重合によって合成される。

【0015】

【化4】



(式中、 $R$ は $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ と同様の基を示す。)

【0016】閉環重合の際には5員環と6員環が混合して形成されるが、6員環については一般式(1b)で示される単位以外に下記一般式(1c)で示される繰り返し単位が混合することもある。

【0017】

【化5】



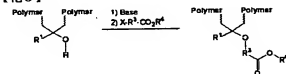
(式中、 $R^1$ は上記と同様である。 $R^{2c}$ は $R^{2a}$ 及び $R^{2b}$ と同様の基を示す。)

【0018】ポリマー側鎖へのカルボン酸エステルの導入方法としては、モノマーの段階で $R$ を $-R^3-CO_2R^4$ に置換してから重合する方法と、 $R$ が水素原子のまま重合を行い、重合後に下記式に示されるような方法で水素原子の一部を $-R^3-CO_2R^4$ に置換する方法があ

る。

【0019】

【化6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は上記と同様である。 $X$ は塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

【0020】本反応ではフラスコ中で原料樹脂をテトラヒドロフラン(以後、THFと略記)に溶解させ、置換率に対し1～2当量の塩基と室温で反応させた後、塩基に対し1～2当量の $X-R^3-CO_2R^4$ を室温で滴下する。生成した塩を分離し、反応液をヘキサン中で沈澱させて重合体を分離する。本反応において用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、 $n$ -ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド等が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

【0021】本発明の高分子化合物において、式(1a)で表される単位を $U1$ 、式(1b)で表される単位を $U2$ 、式(1c)で表される単位を $U3$ とすると、 $-(U1)_{u1}(U2)_{u2}(U3)_{u3}-$ と表すことができる。ここで $u=u1+u2+u3$ とするとき、 $0<u1/u<1$ 、好ましくは $0.2<u1/u<0.8$ である。 $0<u2/u<1$ 、好ましくは $0.2<u2/u<0.8$ である。 $0\leq u3/u<0.4$ である。

【0022】また、本発明の高分子化合物において、 $R^{2a}$ 、 $R^{2b}$ 、及び $R^{2c}$ の水素原子の $-R^3-CO_2R^4$ への置換率は1～40%、より好ましくは5～20%であることが望ましい。

【0023】なお、上記式(1a)～(1c)において、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基、2-アダマンチル基、(2-アダマンチル)メチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。

【0024】フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0025】炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環

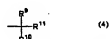
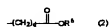
(5) 003-292547 (P2003-e(47

環状のアルキレン基としては、上記アルキル基中の一個の水素が脱離した形式のものが用いられ、フッ素化されたアルキレン基はそれらの一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが用いられる。

【0026】次に、R<sup>4</sup>で表される酸不安定基について説明する。酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)～(4)で示される基等であることが好ましい。

【0027】

【化7】



【0028】式(2)において、R<sup>5</sup>は炭素数4～6

1、好ましくは4～20、更に好ましくは4～15の三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキソラン-4-イル基等が挙げられる。dは0～6の整数である。

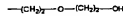
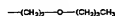
【0029】上記式(2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキソラン-4-イル基等が挙げられる。dは0～6の整数である。

チルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0030】式(3)において、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R<sup>8</sup>は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1個の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの酸素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることで、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0031】

【化8】



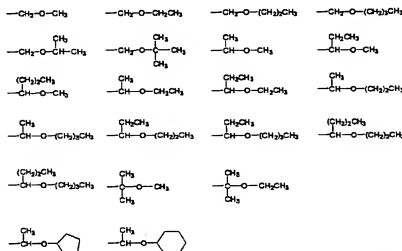
【0032】R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0033】上記式(3)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0034】

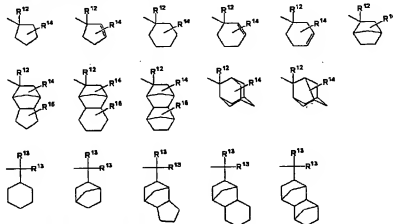
【化9】

(6) 003-292547 (P2003-K横須)



【0035】上記式(3)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(3)としては、エトキシエチル基、プロキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0036】次に、式(4)において $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1個炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^9$ と $R^{11}$ とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。



【0039】ここで、 $R^{12}$ は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{13}$ は炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロプロピル

【0037】式(4)に示される三級アルキル基としては、 $tert$ -ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、 $tert$ -アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる。他に、下記に示す基を具体的に挙げる事ができる。

【0038】

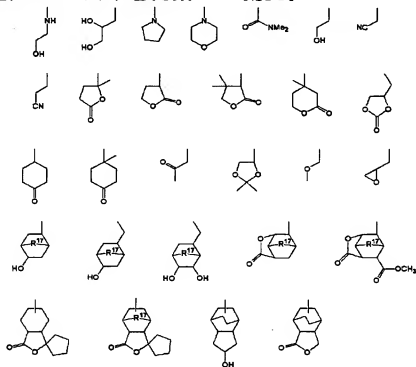
【化10】

ル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は酸素原子、炭素数1~6のヘテロ原子を含んでもよい1個炭化水素基、又は炭素数1~6のヘテロ原子を介してもよい1個炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。この場合ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{16}$ 、 $-N(R^{16})_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{16}-$ として含有又は介在することができ



(7) 003-292547 (P2003-0047)

る。R<sup>16</sup>は炭素数1～5のアルキル基を示す。R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>としては、具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメチル基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示



(式中、R<sup>17</sup>はメチレン基、酸素原子、硫黄原子、又は-SO<sub>2</sub>-である。)

【0042】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～500,000、特に2,000～100,000とすることが望ましい。

【0043】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0044】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物 (ベース樹脂)、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。この場合、これらレジスト材料に、更に (D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合してもよい。

【0045】本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が

できる。

【0040】次に、R<sup>4</sup>で表される密着性基について説明する。密着性基としては種々選定されるが、特に下記一般式で示される基等であることが好ましい。

【0041】

【化11】

溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0046】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8

(8) 003-292547 (P2003-)47

ージフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン, 2, 3-ジフルオロベンジラルコール, 1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール, 2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン, 2, 4-ジフルオロトルエン, トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール, トリフルオロアセトアミド, トリフルオロエタノール, 2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート, エチルヘプタフルオロブチレート, エチルヘプタフルオロブチルアセテート, エチルヘキサフルオログルタリルメチル, エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート, エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート, エチルペンタフルオロベンゾエート, エチルペンタフルオロプロピオネート, エチルペンタフルオロプロピニルアセテート, エチルパーフルオロオクタノエート, エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート, エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート, エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート, エチルトリフルオロスルホネート, エチル-3- (トリフルオロメチル) ブチレート, エチルトリフルオロビバート, sec-エチルトリフルオロアセテート, フルオロシクロヘキサン, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール, 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジエン, 1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタン-3-オール, イソプロピル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート, メチルパーフルオロデカナート, メチルパーフルオロ (2-メチル-3-オキサヘキサノエート), メチルパーフルオロノナノエート, メチルパーフルオロオクタノエート, メチル-2, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート, メチルトリフルオロアセトアセテート, メチルトリフルオロアセトアセテート, 1, 1, 1, 2, 2, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジエン, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール, パーフルオロ (2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニク) 酸メチルエステル, 2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノン, 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール, 1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール, 1H, 1H-パーフルオロオクタノール, 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール, 2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキソオクタデカン, パーフルオロトリブチルアミン, パーフルオロトリヘキシルアミン, パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル, パー

フルオロトリブチルアミン, パーフルオロトリプロピルアミン, 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール, トリフルオロブタノール, 1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン, 1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール, 3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール, 1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート, パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン), パーフルオロデカリン, パーフルオロ (1, 2-ジメチルシクロヘキサン), パーフルオロ (1, 3-ジメチルシクロヘキサン), プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート, プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート, トリフルオロメチル酢酸ブチル, 3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル, パーフルオロシクロヘキサノン, プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル, トリフルオロ酢酸ブチル, 1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンの他, 安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0047】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他, 安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0048】なお、上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部 (重量部、以下同じ) に対し300~10,000部、特に500~5,000部が好ましい。

【0049】(C) 成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジアルコキシ誘導体、式(7)のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケートスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0050】(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub>M<sup>+</sup>K<sup>-</sup> (5)  
(式中、R<sup>18</sup>はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアシル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、M<sup>+</sup>はヨドニウム又はスルホニウムを表し、K<sup>-</sup>は非放射性対向イオンを表し、eは2又は3である。)

【0051】R<sup>18</sup>のアシル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキシソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エ

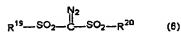
(9) 003-292547 (P2003-;47)

チルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アルキル基としてはベンジル基、フェニル基等が挙げられる。

【0052】K'の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0053】

【化12】

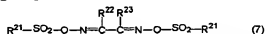


(式中、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0054】R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニル基等が挙げられる。

【0055】

【化13】



(式中、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>それぞれ炭素数1～6の

直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0056】R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0057】酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタ

(註 0) 103-292547 (P2003-estH)

ン、ビス (n-ブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホン) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホン) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホン) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホン) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホン) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホン) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホン-1- (tert-ブチルスルホン) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホン-1- (tert-アミルスルホン) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホン-1- (tert-ブチルスルホン) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホン) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホン) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホン) -2, 3-ペンタンジオリグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホン) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオリグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) -2, 3-ペンタンジオリグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオリグリオキシム、ビス-O- (メタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (トリフルオロメタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (tert-ブタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (パーフルオロオクタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (シクロヘキサンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (ベンゼンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-フルオロベンゼンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-tert-ブチルベンゼンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (キシレンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (カンファルスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホン) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホン) プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスル

ン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホン誘導体、1, 2, 3-トリリス (メタンスルホンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリリス (トリフルオロメタンスルホンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリリス (p-トルエンスルホンオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イリートリフレート、フタルイミド-イリートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イリートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イリートリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イリートリフレート等のイミドイリートリフレート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホン、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホン、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホン、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホン、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホン、p-トルエンスルホン酸トリリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホン、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホン、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホン、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボルネン) メチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホン、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホン) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホン) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホン) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホン) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホン) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホン) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホン) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホン) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0058】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2〜15部が解ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0059】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤よ

(註1) 103-292547 (P2003-e47)

り発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0060】このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0061】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプタシルアミン、オクタシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0062】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプタシルアミン、ジオクタシルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N、N-ジメチルメチレンジアミン、N、N-ジメチルエチレンジアミン、N、N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0063】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプタシルアミン、トリオクタシルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N、N、N'-N'-テトラメチルメチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0064】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェニルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0065】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N、N-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアニソナフタレン等が例示される。

【0066】複素環アミン類の具体例としては、ピロロール、2H-ピロロール、1-メチルピロロール、2,4-ジメチルピロロール、2,5-ジメチルピロロール、N-メチルピロロール等のピロロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ヒラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピベリジン誘導体、ピベラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フラタリン誘導体、アリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導

(図2) 103-292547 (P2003-147)

体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0067】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0068】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノンリゾール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエチル)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジン-1, 2-アロパノジオール、3-ピロリジン-1, 2-アロパノジオール、8-ヒドロキシエタノール、3-クイヌクリジン、3-トバノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタリミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

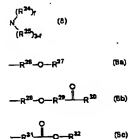
【0069】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0070】イミド誘導体の具体例としては、フタリミド、サクシニミド、マレイミド等が例示される。

【0071】更に下記一般式(8)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【0072】

[化14]



(式中、i=1, 2又は3である。側鎖R<sup>24</sup>は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式(8a)、(8b)及び(8c)で表すことができる。側鎖R<sup>25</sup>は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。R<sup>26</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>31</sup>は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R<sup>27</sup>及びR<sup>30</sup>は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。R<sup>29</sup>は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R<sup>32</sup>は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。)

【0073】上記一般式(8)で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシエチル)アミン、トリス(2-(2-メトキシエチル)エチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシエチル)エチル}アミン、トリス{2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル}アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシエトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-t

(図3) 103-292547 (P2003-147)

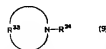
$\alpha$ -トートキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリ  
 ス [2-(2-オキシプロポキシ) エチル] アミン、トリ  
 ス [2-(メトキシカルボニルメチル) オキシエチ  
 ル] アミン、トリス [2-(tert-トートキシカルボ  
 ニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2-(シ  
 クロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル]  
 アミン、トリス [2-(メトキシカルボニルエチル) アミ  
 ン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、  
 N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-(メトキシ  
 カルボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-アセ  
 トキシエチル) 2-(メトキシカルボニル) エチルアミ  
 ン、N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-(エ  
 トキシカルボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-ア  
 セトキシエチル) 2-(エトキシカルボニル) エチルア  
 ミン、N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-(2-  
 メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N、N-  
 ビス (2-アセトキシエチル) 2-(2-メトキシエ  
 トキシカルボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-  
 ヒドロキシエチル) 2-(2-ヒドロキシエトキシカル  
 ボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-アセトキシ  
 エチル) 2-(2-アセトキシエトキシカルボニル) エ  
 チルアミン、N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-  
 [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチ  
 ルアミン、N、N-ビス (2-アセトキシエチル) 2-  
 [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチ  
 ルアミン、N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-  
 (2-オキシプロポキシカルボニル) エチルアミン、  
 N、N-ビス (2-アセトキシエチル) 2-(2-オキ  
 ソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N、N-ビス  
 (2-ヒドロキシエチル) 2-(テトラヒドロフル  
 フリルオキシカルボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-  
 アセトキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフル  
 オキシカルボニル) エチルアミン、N、N-ビス (2-ヒ  
 ドロキシエチル) 2-[(2-オキシテトラヒドロフ  
 ラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N、  
 N-ビス (2-アセトキシエチル) 2-[(2-オキシ  
 テトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エ  
 チルアミン、N、N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2-  
 [(4-ヒドロキシプロキシカルボニル) エチルアミ  
 ン、N、N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2-  
 (4-ホルミルオキシプロキシカルボニル) エチルアミ  
 ン、N、N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2-  
 (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミ  
 ン、N、N-ビス (2-メトキシエチル) 2-(メト  
 キカルボニル) エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエ  
 チル) ビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミ  
 ン、N-(2-アセトキシエチル) ビス [2-(メト  
 キカルボニル) エチル] アミン、N-(2-ヒドロキシ  
 エチル) ビス [2-(エトキシカルボニル) エチル] ア  
 ミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス [2-(エト

キカルボニル) エチル] アミン、N-(3-ヒドロキ  
 シ-1-プロピル) ビス [2-(メトキシカルボニル)  
 エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピ  
 ル) ビス [2-(メトキシカルボニル) エチル] アミ  
 ン、N-(2-メトキシエチル) ビス [2-(メトキシ  
 カルボニル) エチル] アミン、N-プロピルビス [2-  
 (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-プロピル  
 ビス [2-(2-メトキシエトキシカルボニル) エチル]  
 アミン、N-メチルビス (2-アセトキシエチル) アミ  
 ン、N-エチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、  
 N-メチルビス (2-ビバロイルオキシキシエチル) ア  
 ミン、N-エチルビス [2-(メトキシカルボニルオキ  
 シ) エチル] アミン、N-エチルビス [2-(tert-  
 トキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス  
 (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エト  
 キカルボニルメチル) アミン、N-プロピルビス (メト  
 キカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス (メ  
 トキシカルボニルメチル) アミン、 $\beta$ -(ジエチルアミ  
 ノ)- $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制  
 限されない。

【0074】更に下記一般式(9)に示される環状構造  
 を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加する  
 こともできる。

【0075】

【化15】



(式中、 $R^{24}$ は前述の通り、 $R^{33}$ は炭素数2〜20の直  
 鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、  
 エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複  
 数個含んでいてもよい。)

【0076】上記一般式(9)で表される塩基を具体的  
 に例示すると、1-[2-(メトキシメトキシ) エチ  
 ル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ) エチ  
 ル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ) エチ  
 ル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキ  
 シ) メトキシ] エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-  
 メトキシエトキシ) メトキシ] エチル]ピペリジン、  
 4-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチ  
 ル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジン) エチ  
 ル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリ  
 ノエチル、 $\beta$ -ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホ  
 リノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジン) エ  
 チル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチ  
 ル]モルホリン、1-[2-(tert-トキシカルボニル  
 オキシ) エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキ  
 シエトキシカルボニルオキシ) エチル]モルホリン、3-  
 (1-ピロリジン) プロピオン酸メチル、3-ピベ

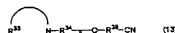
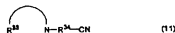
(註4) 103-292547 (P2003-4j47)

リジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ヒロジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ベリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ヒロジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ベリジニル)プロピオン酸2-オキシテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフル、3-ベリジノプロピオン酸グリジリル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ヒロジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸 $\alpha$ -3-ベリジニルプロピオン酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -(1-ベリジニル)メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ベリジニル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -モルホリノ $\delta$ - $\delta$ -バロラクトン、1-ヒロジニル酢酸メチル、ベリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ヒロジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げる  
ことが出来る。

【0077】更に、下記一般式(10)～(13)で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0078】

【化16】



(式中、 $R^{24}$ 、 $R^{33}$ 、及び  $f$  は前述の通り、 $R^{34}$  及び  $R^{35}$  は同一又は異種の炭素数 1~4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0079】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-  
(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N、N-ビス  
(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニト  
リル、N、N-ビス(2-アセキシエチル)-3-ア  
ミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-ホルミ  
ルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、  
N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロ  
ピオニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキ  
シ)]-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス

エチル〕-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(2-メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N- $\beta$ -ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ビプロピルプロピオノニトリル、1-ビベ



(表5) 103-292547 (P2003-z47)

リジンアロピオニトリル、4-モルホリンアロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピベリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノアロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノアロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノアロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノアロピオン酸シアノメチル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノアロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノアロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノアロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノアロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノアロピオン酸(2-シアノエチル)、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノアロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンアロピオン酸シアノメチル、1-ピベリジンアロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンアロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンアロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピベリジンアロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンアロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0080】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると溶解度や粘度が低下する場合がある。

【0081】(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノール、カルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。

【0082】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]-2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-

-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2'-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸不安定基としては、式(2)~(4)と同様のものが挙げられる。

【0083】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2'-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)

(株) 103-292547 (P2003-E5x47)

吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフランニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-(2'-テトラヒドロフランニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸tert-ブチル、コル酸tert-ブチル、デオキシコル酸tert-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1,1'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0086】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「F

C-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を選挙ることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0087】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリバークする。なおこの場合、膜厚を0.2~0.3μmとすることが好ましい。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にのせ、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等、特に波長100~180nm等又は1~30nm帯の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャー(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF<sub>2</sub>、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrAr、126nmのAr<sub>2</sub>等のレーザー、X線及び電子線、とりわけF<sub>2</sub>レーザー、Ar<sub>2</sub>レーザー又は軟X線による微細パターンニングに最適である。なお、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0088】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上に、ベースポリマーとして用いたカルボン酸エステルベンゼン型含フッ素樹脂が透明性、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れていることがわかった。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF<sub>2</sub>レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細

(47) 103-292547 (P2003-47)

でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好まれる。

【0089】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない

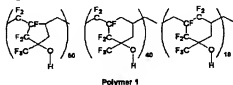
【合成例1】 下記ポリマー1へのカルボン酸tert-ブチルエステルユニット導入反応

500 mLのフラスコ中に水素化ナトリウム0.75 gを投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mLを投入し、20 gの下記ポリマー1を100 mLのTHFに溶解し、前記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま20時間攪拌後、5.50 gのプロモ酢酸tert-ブチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に20時間攪拌した。

【0090】得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた17.9 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が12,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、水素原子の12%がカルボン酸tert-ブチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【0091】

【化17】



【0092】【合成例2】 ポリマー1へのカルボン酸1-エチルシクロペンチルエステルユニット導入反応  
500 mLのフラスコ中に水素化ナトリウム0.75 gを投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mLを投入した。20 gのポリマー1を100 mLのTHFに溶解し、前記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま20時間攪拌後、6.61 gのプロモ酢酸1-エチルシクロペンチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に20時間攪拌した。

【0093】得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをT

HFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた19.2 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、水素原子の14%がカルボン酸1-エチルシクロペンチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【0094】【合成例3】 ポリマー1へのカルボン酸2-エチルアグマンチルエステルユニット導入反応  
500 mLのフラスコ中に水素化ナトリウム0.75 gを投入し、十分にヘキサンで洗浄後、THF 50 mLを投入した。20 gのポリマー1を100 mLのTHFに溶解し、前記フラスコ中に室温で滴下した。そのまま20時間攪拌後、8.47 gのプロモ酢酸2-エチルアグマンチルをフラスコ中に室温で滴下し、更に20時間攪拌した。

【0095】得られたポリマーを精製するために、フラスコ中にエーテルと水を投入し、有機層を分離した。有機層を飽和食塩水で二回洗浄し、濃縮後にヘキサン中に注いで重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをTHFに溶かし、ヘキサン中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた20.4 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,500であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、水素原子の13%がカルボン酸2-エチルアグマンチルエステルユニットで置換されていることがわかった。

【0096】【評価例】

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAと略記)20 gに十分に溶解させ、0.2 μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(=Mw/Mn)1.1の単分散ポリヒドロキシシステレンの水酸基の30%をテトラヒドロビラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノブロックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。比較例ポリマー4としては、ポリマー1をメトキシメチル基で30%置換したポリマーを用いた。

【0097】ポリマー溶液をMgF<sub>2</sub>基板にスピニングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー膜をM

(48) 103-292547 (P2003-f47)

g F<sub>2</sub>基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計（日本分光製、VUV-200S）に設置し、248 nm、193 nm、157 nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。表1より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F<sub>2</sub>（157 nm）の波

長においても十分な透明性を確保できることがわかった。

【0098】

【表1】

ポリマー	透過率 (%) 248 nm	透過率 (%) 193 nm	透過率 (%) 157 nm
ポリマー-1	91	90	81
ポリマー-2	91	91	81
ポリマー-3	92	90	79
比較例1ポリマー	85	5	15
比較例2ポリマー	88	75	12
比較例3ポリマー	78	6	17
比較例4ポリマー	90	90	85

## 【0099】レジスト調製及び露光

得られたポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30（Brewer Science社製）を85 nmの膜厚で成膜したシリコンエバー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200 nmの厚さにした。これにF<sub>2</sub>レーザー（リソテック社、VUVES）で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60

秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE<sub>th</sub>として、レジストの感度、そのときの傾きのtanθをγとして求めた。

【0100】次にMgF<sub>2</sub>基盤にCrパターンを作成したマスクを使い、レジスト膜と密着させて密着露光を行い、解像している最小のパターン寸法を解像度とした。VUVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかり、密着露光の結果、高い解像力を示すことがわかった。

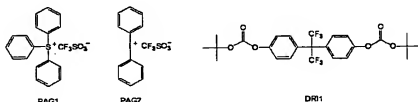
【0101】

【表2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶解剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	E <sub>th</sub> 感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	γ	解像度 (μm)
合成例1 (100)	PAG1 (4)	トリアタジン (0.1)	—	PGMEA (1000)	12.5	20	0.12
合成例2 (100)	PAG1 (4)	トリアタジン (0.1)	—	PGMEA (1000)	6.8	23	0.12
合成例3 (100)	PAG1 (4)	トリアタジン (0.1)	—	PGMEA (1000)	7.8	25	0.12
合成例1 (100)	PAG1 (4)	トリエタールアン (0.1)	—	PGMEA (1000)	15.8	28	0.11
合成例1 (100)	PAG1 (4)	トリアタジン (0.1)	DR1 (10)	PGMEA (1000)	10.5	18	0.12
合成例1 (100)	PAG2 (4)	トリアタジン (0.1)	—	PGMEA (1000)	8.5	25	0.12
比較例 ポリマー-1 (100)	PAG1 (4)	トリエタールアン (0.1)	—	PGMEA (1000)	感度なし、 膜厚が0nm まで減少せ ずに溶化	—	—
比較例 ポリマー-4 (100)	PAG1 (4)	トリエタールアン (0.1)	—	PGMEA (1000)	7.0	6.5	0.16

【0102】

【化18】



( 9 ) 103-292547 ( P 2003-7 版 )

## フロントページの続き

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
所内

(72)発明者 河合 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
所内Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
CB08 CB11 CB41 CB55 CB56  
CC03 CC20 FA17  
4J100 AS13P AS13Q BA03P BA03Q  
BB07P BB07Q BB18P BB18Q  
CA04 CA05 JA38